# Zur Kenntnis der Fettsäuren des Lebertrans.

---

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

**Andrea Caminneci**

aus

**Mülheim** (Preussen).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

---

**Freiburg i. Br.**
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1914.

Dekan:
**Professor Dr. Heffter.**

Referent:
**Geh. Hofrat Prof. Dr. Gattermann.**

Meinen Eltern und meiner Frau.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545322_0036

Die Untersuchung der flüssigen Tierfette, der Trane, ist im Gegensatze zu derjenigen der häufiger vorkommenden festen Tier- und Pflanzenfette noch wenig fortgeschritten, trotzdem gerade die flüssigen Fette ein erhöhtes wissenschaftliches Interesse haben, da sie besonders die ungesättigten, also chemisch reaktionsfähigeren Säuren enthalten; dazu kommt, daß sie neuerdings auch technisch viel wertvoller geworden sind, seitdem es möglich geworden ist, sie auf einfache Weise zu „härten" d. h. in feste Fette zu verwandeln[1]. Die genaue Untersuchung der in den Tranen vorkommenden Fettsäuren erfordert entweder eine direkte Trennung der Säuregemische oder eine Darstellung von Abkömmlingen, die einen Rückschluß auf die ursprünglich vorhanden gewesenen Säuren gestatten. Es liegen noch nicht sehr viele Arbeiten über Tranfettsäuren vor, und man hat mit verhältnismäßig wenig erprobten Methoden zu rechnen, wodurch sich wohl die bisher erzielten, recht verschiedenen Ergebnisse erklären lassen.

Einer der ersten, der über Tranfettsäuren arbeitete, war Fahrion[2]. Er fand im Sardinentran Palmitinsäure und eine mehrfach ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{30}O_2$, die er Jekorinsäure nannte. Die gleiche Säure fand er auch im Dorschtran. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt er aus Japantran und aus Dorschtran eine Dioxysäure, die auf eine ursprünglich vorhandene Säure von der Formel

[1] W. Normann D.R.P. Nr. 141029 v. 14. August 1902.
[2] Chemiker-Zeitung 17, 521 (1893).

$C_{17}H_{32}O_2$ zurückgeführt werden mußte; diese Säure erhielt den Namen Asellinsäure[1].

Ljubarsky[2] untersuchte Seehundstran. Bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren aus Seehundsfett mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt er ein eutektisches Gemisch von Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure, vom Schmelzpunkt 124—125°. Diese Oxysäure wurden nach Hazura[3] in die entsprechenden gesättigten Säuren, Stearin- und Palmitinsäure, übergeführt. Danach mußten im ursprünglichen Tran Ölsäure und Physetölsäure zugegen gewesen sein. Über die Fettsäuren des Lebertrans arbeitete zuerst Heyerdahl[4] eingehender. Zunächst nahm er eine Bromierung des Fettsäuregemisches vor und zwar derart, daß nur eine Anlagerung des Broms an die Doppelbindungen stattfand, nicht aber eine Substitution von Wasserstoff durch Brom. Er erhielt eine achtfach bromierte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}Br_8O_2$, die sich also von einer ursprünglichen ungesättigten Säure von der Formel $C_{17}H_{26}O_2$ ableiten mußte. Heyerdahl nannte diese Säure Therapinsäure. Bei der Oxydation des Fettsäuregemisches in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhielt er keine Okto-Oxysäure, die der Therapinsäure entsprochen hätte, sondern eine Dioxysäure von der Formel $C_{19}H_{38}O_4$; der entsprechenden ungesättigten Säure von der Formel $C_{19}H_{36}O_2$ gab er den Namen Jekoleinsäure. Von gesättigten Säuren fand Heyerdahl im Lebertran nur Palmitinsäure.

Das Fettsäuregemisch enthält nach ihm 4% Palmitinsäure, 20% Therapinsäure, 20% Jekoleinsäure.

---

[1] Chemiker-Zeitung 17, 684 (1893).

[2] Journ. f. prakt. Chem. (N.F.) 57, 26 (1898).

[3] Monatshefte für Chemie 9, 152 (1888).

[4] New Chemical researches on Cod-Liver oil; in P. Möller, Cod-Liver Oil and Chemistry. London 1895, S. LXXXVIII.

Der Rest soll aus ungesättigten Säuren mit einer Doppelbindung bestehen.

Auf andere Weise führte H. Bull[1] die Untersuchung der Lebertran-Fettsäuren durch. Er versuchte eine Trennung der Säuren durch fraktionierte Destillation mit überhitztem Wasserdampf, dann durch fraktionierte Kristallisation der Alkalisalze aus Alkohol und Äther herbeizuführen. Später verwandelte er die Säuren in die Äthylester und unterwarf diese bei 10 mm Druck einer fraktionierten Destillation. Er erhielt hierbei 5 Hauptfraktionen. Die erste Fraktion enthielt Myristinsäure. Die zweite Fraktion enthielt Palmitinsäure und eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_2$, die bei der Oxydation in Dioxypalmitinsäure vom Schmelzpunkt 125° überging. Die dritte Fraktion enthielt Stearinsäure und hauptsächlich Ölsäure. Aus der vierten Fraktion erhielt er eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_2$, der er den Namen Gadoleinsäure gab. Bei der Oxydation lieferte sie eine Dioxysäure vom Schmelzpunkt 127,5—128°. Heyerdahls Jekoleinsäure konnte Bull nicht erhalten. Die Dioxyjekoleinsäure hält er für ein eutektisches Gemenge von Dioxystearinsäure und Dioxygadoleinsäure. Aus der fünften Fraktion erhielt Bull Erucasäure. — Der noch höher siedende Anteil der Fettsäureester enthielt noch stärker ungesättigte Säuren, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Weiterhin hat Fokin[2] durch elektrolytische Reduktion die ungesättigten Säuren des Lebertrans in gesättigte übergeführt. Er versuchte die Säuren durch fraktionierte Kristallisation zu trennen und erhielt dabei: Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, eine isomere Säure $C_{18}H_{36}O_2$, ferner eine Säure $C_{19}H_{38}O_2$ und eine Säure $C_{21}H_{42}O_2$.

[1] Ber. der Deutschen Chemischen Gesellschaft 39, 3570 (1906).

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 760 (1906).

Es handelt sich bei diesen Säuren zum Teil wohl noch um Gemische.

Endlich wurden die Untersuchungen über Lebertran von A. Ellmer[1] nochmals aufgenommen. Die Oxydation des Fettsäuregemisches ergab die Dioxyjekoleinsäure Heyerdahls vom Schmelzpunkte 115°, es konnte aber nachgewiesen werden, daß diese die Zusammensetzung $C_{20}H_{38}(OH)_2O_2$ hat und daß daher der ursprünglichen ungesättigten Säure, der Jekoleinsäure, die Formel $C_{20}H_{38}O_2$ zukommen muß. Durch Reduktion der Oxysäure zur gesättigten Säure wurde Arachinsäure vom Smp. 71° erhalten. Bei der Bromierung des Fettsäuregemisches entstanden drei verschiedene Bromadditionsprodukte, ein flüssiges, ein festes, in heißem Alkohol lösliches und ein festes, in den bekannten Lösungsmitteln unlösliches. Ersteres entsprach der Jekoleinsäure, die auch durch Reduktion mit Zink und Alkohol daraus erhalten wurde. Die Jekoleinsäure wurde dann durch Reduktion in Arachinsäure übergeführt. Das feste lösliche Bromprodukt wurde nur in geringer Menge erhalten und entsprach der Formel: $C_{19}H_{30}O_2Br_8$. Das feste unlösliche Bromprodukt war reichlich vorhanden, ihm kam die Formel $C_{18}H_{28}O_2Br_8$ zu. Das erste ist also auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_2$ zurückzuführen, das zweite muß sich von der Therapinsäure Heyerdahls ableiten, es kommt dieser aber die Formel $C_{18}H_{28}O_2$ zu. Schließlich hat Ellmer noch reduzierten Tran durch fraktionierte Kristallisation der Kalisalze und die Einzelfraktionen durch fraktionierte Fällung der Bariumsalze zu trennen versucht. Hierbei erhielt er in reichlicher Menge Stearinsäure, die aus der ursprünglich vorhandenen Therapinsäure entstanden sein mußte. Außerdem wurde auch hier Arachin-

[1] Inaug.-Dissertation. Freiburg i. Br., 1909.

säure gefunden, die sich von der Jekoleinsäure ableiten mußte. Endlich fand sich im reduzierten Tran noch eine Säure von der Zusammensetzung $C_{19}H_{38}O_2$ und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{44}O_2$. Von gesättigten Säuren, die ursprünglich im Lebertran vorhanden waren, fand Ellmer nur Palmitinsäure und zwar etwa 1%.

Eine Chlorjodtherapinsäure und eine Oktochlortherapinsäure wurde von Heiduschka und Rheinberger[1] dargestellt. Sie geben diesen Säuren die Formeln $C_{17}H_{26}O_2(ClJ)_4$ und $C_{17}H_{26}O_2Cl_8$, wonach also die Therapinsäure selbst die auch von Heyerdahl angenommene Zusammensetzung $C_{17}H_{26}O_2$ hätte. Im Gegensatz hierzu und in Übereinstimmung mit dem Befund Ellmers erhielt Ow. T. Williams[2] eine achtfache bromierte Säure $C_{18}H_{28}O_2Br_8$.

Nachstehend sind die bisher im Lebertran gefundenen Säuren nochmals kurz zusammengestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Fahrion: | | |
| | Asellinsäure | $C_{17}H_{39}O_2$ |
| | Jekorinsäure | $C_{18}H_{30}O_2$ |
| Heyerdahl: | | |
| | Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ |
| | Therapinsäure | $C_{17}H_{26}O_2$ |
| | Jekoleinsäure | $C_{19}H_{36}O_2$ |
| Bull: | | |
| | Myristinsäure | $C_{14}H_{28}O_2$ |
| | Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ |
| | Säure | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| | Stearinsäure | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| | Ölsäure | $C_{18}H_{34}O_2$ |

[1] Pharm. Zentralhalle 51, 203. — Chem. Zentralblatt 1910, I, 1538.

[2] Pharmaceutical Journal [4]35, 806. — Chem. Zentralblatt 1913, I, 646.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Gadoleinsäure | $C_{20}H_{38}O_2$ | |
| | Erucasäure | $C_{22}H_{42}O_2$ | |
| Fokin: | | | |
| | Stearinsäure | $C_{18}H_{36}O_2$ | im reduzierten Tran. |
| | isomere Säure | $C_{18}H_{36}O_2$ | |
| | Säure | $C_{19}H_{38}O_2$ | |
| | Säure | $C_{21}H_{42}O_2$ | |
| Ellmer: | | | |
| | Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ | |
| | Therapinsäure | $C_{18}H_{28}O_2$ | |
| | Säure | $C_{19}H_{30}O_2$ | |
| | Jekoleinsäure | $C_{20}H_{38}O_2$ | |
| | Palmitinsäure | $C_{16}H_{32}O_2$ | im reduzierten Tran. |
| | Stearinsäure | $C_{18}H_{36}O_2$ | |
| | Säure | $C_{19}H_{38}O_2$ | |
| | Arachinsäure | $C_{20}H_{40}O_2$ | |
| | Säure | $C_{22}H_{44}O_2$ | |

Auf Veranlassung von Professor Dr. Meigen habe ich in der folgenden Arbeit versucht, einerseits nochmals eine Trennung der Säuren durchzuführen, andererseits aber galt die Arbeit in erster Linie einer näheren Untersuchung der Jekoleinsäure, die ja einen wesentlichen Bestandteil des Trans ausmacht.

Als Untersuchungsmaterial diente reinster Medizinallebertran (Oleum Jecoris Aselli: medicinale, vapore paratum) von E. Merck in Darmstadt.

Die Verseifung des Trans wurde in folgender Weise vorgenommen: Für je 100 g Tran wurden 50 g Kali in 50 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 150 ccm Alkohol gegeben. Diese Mischung wurde auf dem Wasserbade erwärmt und der Tran unter Umrühren in kleinen Anteilen hinzugefügt. Die Verseifung geht leicht von statten. Man gibt dann die Seifenlösung in einen Scheidetrichter und setzt die Säuren durch mehrmaliges Schütteln mit heißer verdünnter Schwe-

felsäure in Freiheit. Dann wäscht man sie einigemale mit heißem Wasser, ohne stark zu schütteln, um die Bildung lästiger Emulsionen zu vermeiden.

Die Trennung der festen Säuren des Lebertranes von den flüssigen erreicht man schon bis zu einem gewissen Grade, wenn man das zunächst ganz flüssige Säuregemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen läßt. Die abgeschiedenen Säuren saugt man auf einem Büchnertrichter ab, wobei man ein Stück Leinen als Filter benutzt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 62°. Die Bestimmung der Säurezahl ergab folgende Werte:

Säurezahl: 218,1
Molekulargewicht: 257,3

berechnet für Palmitinsäure:

Säurezahl: 219,3
Molekulargewicht: 256,0

Den flüssigen Anteil des Säuregemisches läßt man über Nacht im Eisschrank stehen und saugt auf die gleiche Weise wie vorher ab. Die hierbei erhaltenen festen Säuren zeigten einen Schmelzpunkt zwischen 50 und 60°. Das Molekulargewicht (245 bis 250) wies darauf hin, daß eine Säure mit geringerer Kohlenstoffzahl vorhanden ist.

Um diese Säure rein zu erhalten, wurde das flüssige Säuregemisch in Alkohol gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt. Die hierdurch sich abscheidende feste Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zwischen 53 und 54°.

Säurezahl: 248,3
Molekulargewicht: 226

berechnet für Myristinsäure (F. 54°):

Säurezahl: 246,1
Molekulargewicht: 228

Die Gesamtmenge an gesättigten Säuren, die im Lebertran enthalten ist, wurde auf zweifache Weise festgestellt. Einmal wurde das gesamte Fettsäuregemisch in Petroläther gelöst und durch Abkühlen und Eindampfen nach und nach die gesättigten Säuren fast quantitativ abgeschieden. Zweitens wurden nach der Oxydation der Fettsäuren in alkalischer Lösung die Oxydationsprodukte mit Petroläther ausgezogen. Hierbei gehen nur die gesättigten Säuren in Lösung[1]. In beiden Fällen wurden etwa 18% gesättigte Säuren gefunden. Hiervon entfällt etwa $^1/_4$ auf die Myristinsäure. Der Rest ist größtenteils, wenn nicht ganz, Palmitinsäure. Stearinsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur weiteren Trennung der gesättigten und ungesättigten Säuren wurde nach der Methode von Varrentrapp die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze in Äther angewendet. Zu diesem Zwecke löst man die Säuren in Kalilauge, neutralisiert die Lösung mit Essigsäure und fällt heiß mit Bleiacetat. Die Bleisalze werden abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet. Die gut getrockneten Salze kocht man einige Zeit mit Aether am Rückflußkühler, läßt erkalten und filtriert durch ein Faltenfilter. Auf diese Weise lassen sich die in Äther löslichen und unlöslichen Salze besser trennen als durch Ausziehen mit dem Soxhlet-Apparat. Aus der ätherischen Lösung werden die Säuren durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure freigemacht. Die so erhaltenen Säuren wurden später zur Esterdestillation verwandt; da die Methode bei größeren Mengen jedoch sehr umständlich wird, wurde bei der zweiten Esterdestillation darauf verzichtet.

Um die ungesättigten Säuren voneinander zu trennen, wurden sie in die Methylester übergeführt und fraktioniert destilliert.

[1] Fahrion, Chem.-Ztg. 1893, S. 434.

Zur Veresterung löst man etwa 300 g Säuren in einem Liter Methylalkohol und gibt 160 g konz. Schwefelsäure hinzu. Dieses Gemisch erhitzt man kurze Zeit am Rückflußkühler. Die Veresterung geht sehr leicht von statten. Man gießt die Mischung in einen großen Scheidetrichter mit Eiswasser, trennt den abgeschiedenen Ester von der wässrigen Flüssigkeit, wäscht mit Wasser, nimmt den Ester mit Ligroin auf und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Ligroins bleibt der Ester als braune Flüssigkeit zurück.

Die Esterdestillation wurde im Vakuum ausgeführt. Um das sehr heftige Stoßen zu vermeiden, wurde eine Heizspirale aus Platin in den Kolben eingeführt, der außerdem in einem Sandbad erhitzt und mit einer Hülle von Asbestpappe umgeben wurde. Zum Auffangen des Destillats diente eine Brühlsche Vorlage. Das Vakuum wurde mit einer Wasserstrahlpumpe erzeugt, der Druck betrug 11 mm. Die Hauptmenge des Esters, die zwischen 180° und 225° überging, bildete eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen gelblich färbte. Im Kolben blieb ein dunkelbrauner, harziger Rückstand. Von den erhaltenen vier Fraktionen wurden die Jodzahlen bestimmt.

| | | Jodzahl |
|---|---|---|
| 1. Fraktion, | K. 180° | 94,6 |
| 2. „ | K. 201° | 121 |
| 3. „ | K. 205—222° | 155 |
| 4. „ | K. 222—225° | 156 |

Da sich nur eine geringe Fraktionierung zeigte, — die Jodzahlen der stark ungesättigten Fettsäuren müßten nämlich über 300 liegen, — wurde der harzige Rückstand verseift, in das Bleisalz übergeführt und dieses mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung wurde die Säure freigemacht und ihre Jodzahl

zu 126,5 bestimmt. Da diese Resultate unbefriedigend waren, suchte ich die Apparatur zu verbessern. Die Verwendung der Heizspirale erwies sich als unpraktisch, dagegen wurden mit einem Fraktionierkolben mit eingeschliffenem Thermometer und einer eingeschmolzenen Kapillare gute Resultate erhalten. Bei diesem Kolben wurden Kautschukverbindungen vermieden, da Kautschuk durch die Dämpfe des Esters stark angegriffen wird. Der Kolben befand sich wiederum in einer Asbesthülle.

Als Vorlage diente jetzt eine fünfteilige „Spinne", an der jedoch die Einzelvorlagen nicht durch Gummistopfen befestigt wurden, sondern angeschmolzen und derart mit eingeschliffenen Glashähnen versehen waren, daß man nach vollendeter Destillation das Destillat aus jeder Vorlage ablassen konnte. Mit Hilfe einer Gaedeschen Quecksilberpumpe, die aus Mitteln der Wissenschaftlichen Gesellschaft zu Freiburg angeschafft wurde, gelang es, ein konstantes Vakuum von 1 mm Druck zu erzielen. Mit dieser Apparatur ging die Destillation gut von statten, und es wurde eine größere Menge Ester fraktioniert.

Trotz häufiger Destillation gelang es jedoch nicht, konstante Siedepunkte zu erhalten. Schließlich wurden von den fünf Hauptfraktionen die Jodzahlen bestimmt.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Fraktion | F. | 157,5—160°. | Jodzahl | 110,1 |
| 2. | „ | „ | 167,5° | „ | 124,4 |
| 3. | „ | „ | 182—183° | „ | 124,4 |
| 4. | „ | „ | 190—192° | „ | 133,8 |
| 5. | „ | „ | 192—196° | „ | 130,1. |

Die Jodzahlen deuten darauf hin, daß eine Trennung kaum stattgefunden hat. Sie sind außerdem für Tranfettsäuren sehr niedrig. Zur Untersuchung, ob etwa die Bildung von Oxysäuren die Jodzahlen so

herabgedrückt habe, wurden die Acetylzahlen sowohl vom Tran selbst, wie auch von der ersten und fünften Fraktion bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Verseifungszahl festgestellt, indem der abgewogene Ester mit titrierter alkoholischer Kalilauge einige Zeit gekocht und dann der Überschuß an Kalilauge mit Salzsäure zurücktitriert wurde. Dann wurde eine zweite Menge Ester mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde unter Rückfluß erwärmt, das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom vertrieben und entsprechend der Verseifungszahl die Hydroxylzahl bestimmt[1]. Die Differenz zwischen Hydroxylzahl und Verseifungszahl ergibt die Acetylzahl.

Ursprünglicher Lebertran:

| | |
|---|---|
| Hydroxylzahl: | 237,0 |
| Verseifungszahl: | 225,7 |
| Acetylzahl: | 11,3 |

1. Fraktion des Esters:

| | |
|---|---|
| Hydroxylzahl: | 234,3 |
| Verseifungszahl: | 226,2 |
| Acetylzahl: | 8,1 |

5. Fraktion des Esters:

| | |
|---|---|
| Hydroxylzahl: | 215,80 |
| Verseifungszahl: | 197,18 |
| Acetylzahl: | 18,62 |

Eine wesentliche Oxydation hat also nicht stattgefunden.

Da die Esterdestillation keine Trennung ergeben hatte, wurde die Trennung über die Bromadditionsprodukte ausgeführt. Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, ist die Bromierung der Leber-

[1] Normann, Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 19, 205 (1912).

tranfettsäuren zuerst von Heyerdahl ausgeführt, später von Ellmer wiederholt worden. Ellmer erhielt, wie erwähnt, drei verschiedene Bromprodukte, ein Dibromid und zwei Oktobromide. Zunächst versuchte ich, mir diese herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden etwa 400 g Fettsäuren bei Zimmertemperatur einige Tage der Kristallisation überlassen. Der entstandene Kristallbrei wurde durch Leinwand abgesaugt. Auf diese Weise wurden 110 g feste Säuren und 250 g flüssige Säuren erhalten. Von beiden Anteilen wurden zunächst je 50 g bromiert. Die Säuren wurden in Petroläther gelöst, gut gekühlt und mit der Turbine gerührt, während langsam Brom hinzutropfte, das ebenfalls in Petroläther aufgelöst war. Ein Teil der gebildeten Bromprodukte scheidet sich fest aus. Wenn Brom im Überschuß vorhanden ist, filtriert man durch ein Tuch. Das feste Bromprodukt wird noch mehrmals mit Petroläther ausgezogen und diese Lösung zum Hauptanteil gegeben. Auf diese Weise erhält man einerseits in der Petrolätherlösung das Dibromid der Jekoleinsäure, andrerseits bleiben die beiden Oktobromide der Säuren mit 4 Doppelbindungen ungelöst zurück.

Aus 50 g des festen Säuregemisches erhielt ich 51 g Oktobromid, aus 50 g des flüssigen Säuregemischs 67 g, ein Zeichen, daß in dem ersteren noch eine sehr große Menge der stark ungesättigten Säuren enthalten sein muß. 250 g flüssiges Säuregemisch verbrauchten etwa 350 g Brom. Die Petrolätherlösung wurde mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, um das überschüssige Brom zu entfernen. Der Petroläther wurde verdampft, wonach das Dibromid als braune, schwerflüssige Masse zurückblieb. Das lösliche Oktobromid wurde von dem unlöslichen durch Ausziehen mit heißem Benzol getrennt. Es läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und stellt ein weißes Pulver dar. Es

löst sich auch in Äther und leicht in Aceton. Das unlösliche Oktobromid wird durch kein Lösungsmittel angegriffen und ist nach sorgfältigem Auskochen mit Alkohol oder Benzol rein weiß.

Die Bromierung in Petroläther zeigt vor der üblichen in Eisessig einige Vorteile, weil das lösliche Oktobromid nur zu einem sehr geringen Teile mit in die Petrolätherlösung geht, außerdem ist dieses Verfahren weniger umständlich. Andrerseits aber tritt bei der Bromierung in Petroläther stets eine ziemlich reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff auf und das lösliche Oktobromid läßt sich nicht immer kristallinisch erhalten, sondern bildet oft eine zähe, feste Masse. Aus diesem Grunde wurde später doch wieder Eisessig als Lösungsmittel angewandt. In diesem Fall gießt man am besten das ganze Brömierungsgemisch in Wasser, dem etwas Natriumthiosulfatlösung zugefügt ist, wäscht dann noch mehrmals mit reinem Wasser und zieht zuletzt mit kaltem Äther aus.

Die Reduktion des Dibromids zur ungesättigten Säure gelingt leicht mit Zinkstaub und Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler. Die alkoholische Lösung wird abfiltriert, zum größten Teil verdunstet und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die freie Säure wird mit Äther aufgenommen, dieser mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und verdunstet. Die zurückbleibende Säure ist ein gelbliches Öl. Das Produkt ist jedoch noch nicht rein, da die Jodzahlen durchweg zu hoch liegen (88,8 und höher), während das Molekulargewicht ziemlich stimmt (315,306). Die Säure muß gemäß ihrer Darstellung noch gesättigte Säure, wie auch etwas von den stark ungesättigten Säuren enthalten, da ein Teil des löslichen Oktobromids stets mit in die ätherische Lösung geht.

Ein kleiner Teil der so erhaltenen Jekoleinsäure wurde in den Methylester übergeführt und aus einem

gewöhnlichen Destillierkolben bei Atmosphärendruck destilliert. Der Ester siedet unzersetzt wenig über 300°. Nach einmaliger Destillation, bei welcher nur die höchstsiedenden Anteile im Kolben belassen wurden, war die Jodzahl der Säure von 99 auf 84 gesunken. Auf diese Weise könnte es wohl gelingen, ganz reine Jekoleinsäure darzustellen.

Die Reduktion des löslichen Oktobromides läßt sich entsprechend der des Dibromides leicht ausführen. Die entstandene Säure stellt ein schwerflüssiges, hellgelbes Öl dar. Seine Konstanten waren jedoch wechselnd und zeigten nur, daß man es nicht mit einer reinen Säure zu tun hatte. Zuletzt betrug die Jodzahl: 253, das Molekulargewicht wurde aus der Säurezahl zu 692 berechnet. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um ähnliche Polymerisationsprodukte handelt, wie sie von Owen T. Williams beschrieben sind[1].

Die Reduktion des unlöslichen Oktobromids gelang nicht in befriedigender Weise. Reduziert man mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge, oder auch mit Zinkstaub und Essigsäure, so findet zwar eine Reaktion statt, aber die gewonnene Säure war kein reines Produkt und oxydierte sich sofort an der Luft, was die ursprüngliche Therapinsäure nicht oder doch nur langsam zu tun scheint.

Für eine nähere Untersuchung der Jekoleinsäure war es notwendig, diese von der noch anhaftenden gesättigten Säure zu trennen. Hierzu wurde die Löslichkeit ihres Zinksalzes in Äther benutzt. Die Säure wird in Alkohol gelöst und in der Hitze solange mit einer alkoholischen Lösung von Zinkacetat versetzt, bis dieses im Überschuß vorhanden ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Zinksalz aus. Dieses wird abgesaugt und sorgfältig getrock-

[1] Chem. Zentralblatt 1913, I, 646.

net. Dann erhitzt man es mit wenigstens der zehnfachen Menge Äther etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, läßt den Äther einige Stunden stehen zu völligem Erkalten und Absitzen der ungelösten Anteile. Nun filtriert man durch ein Faltenfilter, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht mit Wasser aus und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Jekoleinsäure zurück; sie zeigt jetzt die Jodzahl 90,1.

Ebenso wie sich Ölsäure in Elaidinsäure und Erucasäure zu Brassidinsäure umlagern läßt, war zu erwarten, daß auch die Jekoleinsäure ein entsprechendes festes Umlagerungsprodukt geben würde. Zu diesem Zweck wurde die Säure mit etwas Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen. Es gelang dann auch, den entstandenen Anteil umgelagerter Säure aus kaltem Alkohol umzukristallisieren. Die Säure zeigte stets eine etwas zu niedrige Jodzahl, was wahrscheinlich durch eine geringe Verunreinigung mit gesättigter Säure bedingt ist. Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß auch das Molekulargewicht etwas zu niedrig war und bei einer fraktionierten Kristallisation die Jodzahl mit steigendem Schmelzpunkt abnahm. Schließlich zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 44°.

Jodzahl: 78,9 berechnet: 81,8
Säurezahl: 182,8
Molekulargewicht: 307

berechnet:
Säurezahl: 181,1
Molekulargewicht: 310

Die Säure ist also unzweifelhaft eine isomere Jekoleinsäure. Später wurde die Umlagerung auch durch gelindes Erwärmen mit Natriumnitrit und Salpetersäure

erzielt, jedoch entstehen hierbei gleichzeitig schwer zu beseitigende Oxydationsprodukte. Durch Erhitzen mit Natriumbisulfit im Rohr gelang die Umlagerung nicht, die Säure scheint hierbei größtenteils zerstört zu werden, da eine starke Verkohlung eintrat.

Um den Ort der doppelten Bindung zu ermitteln, versuchte ich die Säure zu spalten. Zunächst wurde das Verfahren von Jegoroff[1] angewandt. Jegoroff löst die Säuren in Petroläther und gibt unter Eiskühlung flüssiges Stickstofftetroxyd hinzu. Das Stickstofftetroxyd lagert sich an die Doppelbindung an und das schwere Anlagerungsprodukt setzt sich am Boden des Gefäßes ab. Nach längerem Stehen wird es mittels Pipette und Kautschukbirne herausgehoben und 3—5 Stunden mit dem 5—6fachen Volumen rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, wobei die Säure am Ort der Doppelbindung gespalten wird. Die Methode wurde ein wenig abgeändert, um die Reindarstellung von Stickstofftetroxyd und dessen lästige Aufbewahrung in zugeschmolzenen Gefässen zu umgehen. Die Säure wurde in Petroläther gelöst, mit einer Kältemischung gekühlt und mit der Turbine gerührt. Dann wurde Stickstoffdioxyd eingeleitet, das durch Erhitzen von sorgfältig getrocknetem Bleinitrat entwickelt wurde. Wenn man das Einleitungsrohr mit einer Kugel versieht und noch eine leere Flasche zwischenschaltet, um ein Zurücksteigen des Petroläthers zu verhindern, kann man die Apparatur ruhig mehrere Stunden sich selbst überlassen. Zunächst wurde die Spaltung mit technischer, dann mit chemisch reiner Ölsäure ausgeführt. In beiden Fällen zeigte sich nach dem Erhitzen im Rohr eine starke Kohleabscheidung. Der Inhalt des Rohres wurde dann mit Wasserdampf destilliert, wobei die flüchtige Pelargonsäure übergeht, während die Azelainsäure im Kolben zurückbleibt.

[1] Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 86, 521 (1912).

Genau die gleiche Methode wurde auf die Jekoleinsäure angewandt und diese zeigte auch das gleiche Verhalten wie die Ölsäure, nur schied sich bei der Erhitzung im Rohr noch mehr Kohle ab. Es gelang auch, die Spaltungsprodukte zu gewinnen, jedoch war die Ausbeute so gering, daß auf eine Identifizierung verzichtet und zu einer anderen Spaltungsmethode übergegangen wurde.

Die Spaltung wurde nunmehr mit Ozon versucht. Indem sich dieses an die Doppelbildung anlagert, entsteht ein Ozonid, das beim Kochen mit Wasser an der Stelle der doppelten Bindung gespalten wird, indem sich einerseits ein Aldehyd bildet, andrerseits eine Aldehydsäure. Zur bequemeren Identifizierung werden dann die beiden Spaltungsprodukte durch weitere Oxydation in Mono- und Dicarbonsäure übergeführt. Die Ozonisierung wurde zunächst in Petrolätherlösung ausgeführt, später zeigte sich aber, daß eine neutrale Lösung der Kalisalze in Wasser besser geeignet ist.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Jekoleinsäure mit Kalilauge genau titriert und unter Eiskühlung 8 Stunden mit Ozon behandelt. Das Ozonid schied sich als weiße feste Masse ab. Der Kolben wurde jetzt auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung mit überschüssigem Kali versetzt, wobei das Ozonid zerfällt. Um den so entstandenen Aldehyd und die Aldehydsäure zu Säuren zu oxydieren, wurde zu der auf 0° abgekühlten Lösung allmählich Kaliumpermanganatlösung bis zum Überschuß hinzugefügt. Nach kurzem Stehen wurde durch Einleiten von schwefliger Säure der gebildete Braunstein reduziert. Jetzt destilliert man das Gemisch mit Wasserdampf, oder besser noch man schüttelt es zunächst mehrfach mit Äther aus. Beide Säuren, die einbasische, wie auch die zweibasische gehen in den Äther. Man verdunstet den Äther

und destilliert dann erst mit Wasserdampf. Die einbasische Säure ist mit den Dämpfen flüchtig, die zweibasische bleibt zurück. Eine weitere Trennungsmethode beruht darauf, daß die einbasische Säure in Petroläther leicht löslich, die zweibasische hingegen vollständig unlöslich ist.

Zunächst wurde die flüchtige Säure untersucht. Sie wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Dann wurde der Äther verdunstet, wobei die Säure als grünliches, schwach riechendes Öl zurückblieb. Es wurde Säurezahl und Molekulargewicht bestimmt aus Säure, die bei drei verschiedenen Ozonisierungen erhalten worden war, diese ergab im Mittel:

| | |
|---|---|
| Säurezahl: | 322,3 |
| Molekulargewicht: | 174,3 |

berechnet für eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen:

| | |
|---|---|
| Säurezahl: | 327,0 |
| Molekulargewicht: | 172,0 |

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure in Alkohol gelöst und heiß mit Bariumacetat versetzt. Nach einigem Stehen im Eisschrank fällt das Bariumsalz aus. Es löst sich in Wasser und läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Die Bariumbestimmung ergab: 29,0% Barium; für eine Säure mit 10 Kohlenstoffatomen berechnet sich 28,7% Barium. Es liegt also eine Säure mit 10 Kohlenstoffatomen vor, jedoch ist es nicht die normale Kaprinsäure vom Smp. 31°. Es gelingt überhaupt nicht, die Säure zur Erstarrung zu bringen.

Wenn man die Destillation mit überhitztem Wasserdampf fortsetzt, geht noch ein geringer Anteil Säure über, der erstarrt und einen ungefähren Schmelzpunkt von 39° zeigt, jedoch war zu wenig davon vorhanden, um eine Säurezahl zu bestimmen. Es ist je-

doch möglich, daß es sich hier um eine isomere Säure handelt, wie bei den im folgenden erwähnten beiden zweibasischen Säuren.

Die zweibasische Säure verblieb im Destillationskolben. Sie wurde mit Äther ausgezogen und blieb nach dem Verdunsten des Äthers als weiße feste Masse zurück. Um die letzten Anteile von einbasischer Säure zu entfernen, wurde sie mehrfach mit Petroläther ausgezogen. Die Bestimmung der Säurezahl ergab:

Säurezahl: 273,8
Molekulargewicht: 205

berechnet für eine zweibasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen:

Säurezahl: 277,7
Molekulargewicht: 202,0

Der Schmelzpunkt dieser Säure war aber nicht konstant, er lag bei etwa 80°. Es gelang nicht, die Säure umzukristallisieren, da dieses wegen der kleinen Menge der Säure nur mit Alkohol versucht wurde, womit die Säure aber, wie sich später zeigte, sehr leicht verestert. Um eine größere Menge dieser Dikarbonsäure zu erhalten, sollte versucht werden, sie auf einem bequemeren Wege darzustellen.

Bei einer Oxydation des gesamten Säuregemisches, die so ausgeführt worden war, daß einfach die Säuren mit Kaliumpermanganat im Scheidetrichter geschüttelt wurden, hatte sich gezeigt, daß alle ungesättigten Säuren vollständig gespalten worden waren. So war auch die Jekoleinsäure an der Stelle ihrer Doppelbindung auseinandergegangen und die beiden Stücke waren zu einer Mono- und Dikarbonsäure oxydiert worden. Die beiden Spaltungsprodukte ließen sich auch isolieren. Um aber von einem reinen, einheitlichen Produkt auszugehen, wurde zunächst die Dioxyjekoleinsäure dargestellt.

Etwa 100 g Säuregemisch wurden in eine warme Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in einem Liter Wasser gegeben und zur Verseifung einige Stunden erwärmt. Die Lösung wurde auf etwa zwei Liter verdünnt und auf 0° gekühlt. Dann wurde allmählich mit fünfprozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Zur vollständigen Oxydation waren ungefähr 225 g Permanganat erforderlich. In die Lösung leitet man bis zur vollständigen Entfärbung schweflige Säure ein und gibt noch verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die Dioxyjekoleinsäure fällt als flockiger, weißer Niederschlag aus, den man durch Leinwand abfiltriert und auf Tontellern trocknet. Dann zieht man die Säure mehrfach mit kaltem Petroläther aus; die gesättigten Säuren gehen hierbei in Lösung, während die Oxysäure zurückbleibt. Man kann die Säure aus Alkohol, Benzol oder Eisessig umkristallisieren und erhält schließlich etwa 20 g Säure vom Schmelzpunkte 115°. Das wässrige Filtrat der Oxysäure wurde vergeblich auf Oxydationsprodukte der Therapinsäure untersucht. Nur in ganz geringer Menge wurde eine Säure gefunden, die dem Geruche nach der Buttersäure nahestehen muß. Nur in einem Falle wurde in recht erheblicher Menge das Mangansalz einer Säure erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Molekulargewicht als Glutarsäure erwies. Es gelang aber später nicht mehr, diese Säure wieder zu bekommen.

Die Dioxyjekoleinsäure wurde nun mit fünfprozentiger Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad erwärmt und so lange Permanganat hinzugefügt, bis ein Überschuß vorhanden war. Der abgeschiedene Braunstein wurde mit schwefliger Säure reduziert und dann das Gemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die mit Wasserdampf flüchtige Säure wurde mit Äther aufgenommen und die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdun-

sten des Äthers blieb die Säure als grünliches Öl zurück. Es wurde eine Bestimmung der Säurezahl vorgenommen:

Säurezahl: 321,7
Molekulargewicht: 174,4

berechnet für eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen:

Säurezahl: 327
Molekulargewicht: 172.

Es liegt also eine Säure von der gleichen Zusammensetzung vor, wie die bei der Ozonspaltung erhaltene.

Um die zweibasische Säure zu gewinnen, wurde zunächst der Rückstand von der Wasserdampfdestillation in Eis gekühlt, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied, der abgesaugt werden konnte. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus heißem Benzol schmolz diese Säure unverändert bei 91°. Die Bestimmung der Säurezahl ergab:

Säurezahl: 555,2
Molekulargewicht: 201,4

berechnet für eine zweibasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen:

Säurezahl: 555,6
Molekulargewicht: 202.

Das wässrige Filtrat dieser Säure wurde nun mit Äther ausgezogen, der Äther getrocknet und verdunstet. Es blieb eine Säure vom Schmelzpunkt 55—56° zurück. Es gelang nicht, diese Säure umzukristallisieren, da sie in allen Lösungsmitteln zu leicht löslich war, wohl aber gelang es durch Abkühlen ihrer wässrigen Lösung mit einer Kältemischung noch einen geringen Teil der anderen Säuren abzuscheiden. Das gleiche gelingt, wenn man die Säure in wenig Äther löst und unter

Erwärmen bis zur leichten Trübung Petroläther zusetzt. Wenn man jetzt abkühlt, fallen auch die letzten Reste der höher schmelzenden Säure aus. Die zweite Säure schmilzt zwischen 54 und 55°. Es wurde die Säurezahl bestimmt:

| | |
|---|---|
| Säurezahl: | 559,1 |
| Molekulargewicht: | 200,7 |

berechnet für eine zweibasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen:

| | |
|---|---|
| Säurezahl: | 555,6 |
| Molekulargewicht: | 202. |

Beide Säuren stellen also eine Dikarbonsäure mit 10 Kohlenstoffatomen dar. Die Sebazinsäure, das ist die Säure mit normaler Kette, hat jedoch einen Schmelzpunkt von 133°, es handelt sich also um isomere Säuren. Von einander unterscheiden sich beide Säuren zunächst durch den Schmelzpunkt, dann durch die Wasserlöslichkeit; die höher schmelzende Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, die andere löst sich auch in kaltem Wasser leicht auf. Die eine ist in kaltem Benzol schwer löslich und läßt sich aus diesem Lösungsmittel gut umkristallisieren, ebenso bekommt man sie aus Äther bei starkem Kühlen mit einer Kältemischung teilweise wieder, die andere Säure ist in beiden Lösungsmitteln sehr leicht löslich und kann daraus nicht umkristallisiert werden. Beim Erhitzen mit Alkohol bilden beide Säuren sofort den Ester. Falls die Dioxyjekoleinsäure ein einheitliches Produkt darstellt, müßten sie ihrer Struktur nach auch gleich sein. In diesem Fall würde es sich hier also wohl um stereoisomere Formen handeln, wie sie auch bei anderen höheren Dikarbonsäuren mit verzweigter Kette beobachtet worden sind.

Auf Grund der erhaltenen Spaltungsprodukte kann man also nicht mehr annehmen, daß der Jekoleinsäure

eine gradlinige Struktur zukommt. Andererseits hat aber Ellmer den Beweis für eine gradlinige Struktur dadurch erbracht, daß er auf drei verschiedene Methoden die Jekoleinsäure bzw. die Dioxyjekoleinsäure zur Arachinsäure reduzieren konnte. Allerdings zeigte die erhaltene gesättigte Säure in keinem Falle den richtigen Schmelzpunkt, sondern derselbe lag anstatt bei 77° meist bei 71° oder nur wenig höher.

Wie eine sorgfältige Nachprüfung der Ellmerschen Versuche durch Herrn A. Frick im hiesigen Laboratorium ergeben hat, sind diese aber durchaus richtig. Bei der Reduktion der Dioxyjekoleinsäure entsteht sicher Arachinsäure. Aber es gelingt immer nur durch wiederholtes Umkristallisieren, eine verhältnismäßig kleine Menge der über 70° schmelzenden Arachinsäure zu erhalten, die Hauptmenge schmilzt, wie ich mich auch durch einige Versuche überzeugt habe, wesentlich niedriger.

Um mir diese gesättigte Säure darzustellen, ging ich von 10 g Dioxyjekoleinsäure vom Schmelzpunkt 115° aus. Die Reduktion wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie sie von Hazura[1] zur Überführung der Dioxystearinsäure in die Stearinsäure beschrieben worden ist. Die Dioxysäure wurde mit 10 g Jod und 2 g Phosphor und ganz wenig Wasser in einem Kolben gemischt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Dioxysäure gelöst war und das Reaktionsgemisch eine braune, ölige Masse bildete, wurde es mehrfach mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung wurde durch ein Faltenfilter in einen Scheidetrichter gegeben, worin sie mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb die Jodfettsäure als dunkles, schwerflüssiges Öl zurück. Diese wurde durch Kochen mit Zinkstaub, Alkohol und

[1]) Monatshefte für Chemie 9, 152 (1888).

rauchender Salzsäure in die gesättigte Säure übergeführt. Nachdem der Alkohol größtenteils verdampft war, wurde vom Zink abfiltriert und die Lösung in kalte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Die Fettsäure scheidet sich in festem Zustande ab und läßt sich auf einem Büchnertrichter absaugen. Da die Säure bei längerem Erwärmen mit Alkohol leicht verestert, verseifte ich sie nochmals mit Kalilauge und Alkohol. Aus der Seife wurde die Säure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und abgesaugt. Die Säure läßt sich aus Eisessig ausgezeichnet umkristallisieren. Sie löst sich in diesem Lösungsmittel in der Wärme sehr leicht und kristallisiert beim Abkühlen fast vollständig in großen, glänzenden Blättern wieder aus. Ihr Schmelzpunkt lag bei 60—60.5°. Es wurde die Säurezahl bestimmt:

| | |
|---|---|
| Säurezahl: | 180.7 |
| Molekulargewicht: | 310.5 |

berechnet für eine Säure mit 20 Kohlenstoffatomen:

| | |
|---|---|
| Säurezahl: | 180.5 |
| Molekulargewicht: | 312.0. |

Durch wiederholtes Umkristallisieren ließ sich auch hieraus eine kleine Menge einer bei 71° schmelzenden Säure abscheiden, die sich als Arachinsäure erwies.

Wir müssen sonach annehmen, daß im Lebertran wenigstens zwei isomere Säuren mit 20 Kohlenstoffatomen und einer doppelten Bindung enthalten sind. Die eine besitzt eine geradlinige Kette und liefert bei der Reduktion Arachinsäure, während die andere eine verzweigte Kette haben muß. Nach den Ergebnissen der Spaltungsversuche ist letztere in größerer Menge vorhanden. Auch die Dioxyjekoleinsäure kann trotz ihres auch beim Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln gleichbleibenden Schmelzpunktes keine einheitliche Verbindung sein. Möglicherweise sind sogar

mehrere Isomere mit verzweigter Kohlenstoffkette vorhanden, die unter Umständen ineinander übergehen können. Dies würde vielleicht eine Erklärung für die von Bull gefundene Dioxyjekoleinsäure vom Schmelzpunkt 127° geben. Da Bull bei hohen Temperaturen arbeitete und nur einen verhältnismäßig kleinen Teil des Esters zur Untersuchung nahm, ist es möglich, daß seine Gadoleinsäure nur eine kleine Menge umgelagerter Jekoleinsäure darstellt. Für diese Annahme spricht auch, daß ich einmal in einer kleinen Menge aus scheinbar normaler Jekoleinsäure die Oxysäure vom Schmelzpunkt 127° erhielt. In diesem Falle handelte es sich um den Rest ungespaltener Säure, der bei einer unvollständigen Ozonspaltung zurückgeblieben war. Der Umstand, daß es sich um eine Säure mit verzweigter Kette handelt, erklärt auch, daß die Jekoleinsäure und ihre Abkömmlinge sich nicht in die Reihe zwischen Erucasäure und Ölsäure einordnet, obwohl sie mit letzterer wegen der gleichen Lage der Doppelbindung direkt zu vergleichen sein müßte. So liegt der Schmelzpunkt der aus alkalischer Lösung erhaltenen Dioxysäuren wie folgt:

| | |
|---|---|
| Dioxyölsäure: | 136,5° |
| Dioxyjekoleinsäure: | 115° |
| Dioxyerucasäure: | 132—134°. |

Der relativ niedrige Schmelzpunkt der Dioxyerucasäure ist darauf zurückzuführen, daß bei der Erucasäure $C_8H_{17}CH = CH(CH_2)_{11}COOH$ die Doppelbindung nicht in der Mitte liegt; wäre dies der Fall, so würde der Schmelzpunkt der entsprechenden Dioxysäure wahrscheinlich wesentlich höher liegen, denn das Abrücken der Doppelbindung von der Mitte erniedrigt den Schmelzpunkt der Dioxysäure, wie die Isoölsäure $CH_3(CH_2)_5CH = CH(CH_2)_9COOH$ Smp. 77—78° und die Isoerucasäure $CH_3(CH_2)_{18}CH = CH\,COOH$ Smp. 86

bis 88° zeigen. Ebensowenig paßt der Schmelzpunkt der isomeren Jekoleinsäure in die Reihe

| | |
|---|---|
| Elaidinsäure: | 51—52° |
| isomere Jekoleinsäure („Jekolidinsäure"): | 44° |
| Brassidinsäure: | 60°. |

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß im Lebertran mehrere Säuren mit 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung vorhanden sind, von denen die eine eine normale, die andere eine verzweigte Kette besitzt. Da bei der Spaltung der letzteren sowohl eine einbasische wie eine zweibasische Säure mit zehn Kohlenstoffatomen erhalten wurde, muß die Doppelbindung in der Mitte, also zwischen dem 10. und 11. Kohlenstoffatom liegen. Da ferner die erhaltenen Säuren weder mit der Kaprinsäure, noch mit der Sebazinsäure übereinstimmen, können sie keine normale Kohlenstoffkette besitzen. Die urprüngliche Säure muß daher auf jeder Seite der Doppelbindung wenigstens einmal verzweigt sein.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1912 in der Naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br. begonnen und Februar 1914 zu Ende geführt.

Herrn Prof. Dr. W. Meigen möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bei ihrer Ausführung mir stets in liebenswürdigster Weise zuteil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.